

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261845

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
B01J 13/00
// C08J 3/075
C09D 11/00
C09K 3/00
C08L 33:26

(21)Application number : 2000-070649

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 14.03.2000

(72)Inventor : SHIRATANI TOSHIKUMI
TAKESHITA KIMIYA
SHIMIZU KANJI
SAKAMOTO MUNEHIRO

(54) HYDROGEL PARTICULATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a particulate which supports a large amount of a water-soluble compound having an ionic group and which has excellent dispersion stability.

SOLUTION: In the hydrogel particulate having a particulate which has a core comprising an ionic polymer and a shell layer comprising a temperature- responding polymer gel formed around the core, a compound with a charge opposite to that of the ionic polymer in the core is involved.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261845

(P2001-261845A)

(43)公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 08 J 3/12	CEY	C 08 J 3/12	CEYZ 4F070
B 01 J 13/00		B 01 J 13/00	E 4G065
// C 08 J 3/075	CEY	C 08 J 3/075	CEY 4J039
C 09 D 11/00		C 09 D 11/00	
C 09 K 3/00		C 09 K 3/00	E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-70649(P2000-70649)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22)出願日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(72)発明者 白谷 俊史

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 竹下 公也

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハイドロゲル微粒子

(57)【要約】

【課題】 イオン性基を有する水溶性化合物を大量に担持し、且つ、分散安定性に優れた微粒子を提供する。

【解決手段】 イオン性ポリマーからなる芯部と、該芯部の周囲に形成された温度応答性ポリマーのゲルからなる殻層を有する微粒子に、芯部のイオン性ポリマーと反対の電荷を持つ化合物を内包させてなるハイドロゲル微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン性ポリマーからなる芯部と、該芯部の周囲に形成された温度応答性ポリマーのゲルからなる殻層を有する微粒子に、芯部のイオン性ポリマーと反対の電荷を持つ化合物を内包させてなるハイドロゲル微粒子。

【請求項2】 殻層となる温度応答性ポリマーを構成するモノマーが、N-置換アクリルアミド誘導体、N-置換メタクリルアミド誘導体及びビニルメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載のハイドロゲル微粒子。

【請求項3】 芯部のイオン性ポリマーと反対の電荷を有する化合物が水溶性染料であることを特徴とする請求項1又は2記載のハイドロゲル微粒子。

【請求項4】 請求項3に記載のハイドロゲル微粒子を水に分散してなるハイドロゲル微粒子分散体。

【請求項5】 イオン性ポリマーからなる芯部と、該芯部の周囲に形成された温度応答性ポリマーのゲルからなる殻層を有する微粒子と、該微粒子の芯部のイオン性ポリマーと反対の電荷を持つ化合物を含有する水性液の温度を、該温度応答性ポリマーの下限臨界共溶温度以上に昇温して、該微粒子の殻層を収縮させ、反対の電荷を持つ化合物を芯部ポリマーとイオン対を形成させて芯部に吸着させた後、下限臨界共溶温度以下に降温して殻層を膨潤させ、水溶性化合物を微粒子内に内包させることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載のハイドロゲル微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イオン性官能基を有する芯部と水溶性高分子のゲル層からなる複合微粒子に芯部と反対電荷のイオン性官能基を有する水溶性化合物を含有する微粒子に関する。詳しくは、水溶性高分子ゲルのマイクロカプセル内に、イオン性基を有する水溶性化合物を内包させた微粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】 置換(メタ)アクリルアミド等のポリマーは、水の存在下、低温度で水和して膨潤するが、温度を上げると脱水和して収縮する性質を有するため温度応答性樹脂として知られている。温度応答性樹脂の微粒子には、温度応答性樹脂の单一層からなる粒子、コア粒子と温度応答性樹脂の殻からなるコアシェル型粒子が知られている。また、藤本、川口等は、温度応答性樹脂の微粒子は高温では水和層の収縮とその表面の疎水化のため著しく分散安定性が低下するが、コアに電荷を持つ温度応答性樹脂微粒子は、コアに電荷を持たない温度応答性樹脂微粒子に比し分散安定性が高いことを報告している(第10回高分子ゲル研究討論会, p11)。近年、係る温度応答性樹脂の性質を利用し薬剤、食品、染料等をマイクロカプセル化する技術が開発されている。即ち、温度

応答性樹脂のハイドロゲル微粒子を、ある温度(下限臨界共溶温度「L C S T」という)以下の温度で膨潤させ、水溶性染料や薬物などの水溶性化合物をハイドロゲル微粒子内に拡散させ、その後、L C S T以上の温度に昇温してハイドロゲル微粒子を収縮させて水溶性化合物をハイドロゲル微粒子に内包させる技術である。例えば、特開平7-228639には、温度応答性高分子を架橋してなる構造体部(殻)と無機高分子からなる構造体部(芯)とが共有結合により一体化した温度応答型ハイドロゲルが提案され、係るハイドロゲルに薬剤等を内包させ、温度変化に応答した薬剤の放出制御システム(DDS)に利用することが開示されている。また特開平6-296856には、エチルアクリレート/メチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマーを芯とし、感温性水溶性高分子を殻とする温度応答性活性成分放出制御マイクロカプセルの皮膜材料として有用なラテックスが提案されている。

【0003】 これらの材料を皮膜材料として水溶性化合物を内包させたハイドロゲル微粒子は、L C S T以下の温度ではハイドロゲル微粒子に内包された水溶性化合物が拡散によってハイドロゲル微粒子外に放出されるので、温度制御により薬剤放出を制御することが出来る。しかし、所望の成分の酸化や分解を防止するためにマイクロカプセル化する場合等では、L C S T以下の温度でハイドロゲル微粒子に内包された水溶性化合物が拡散によってハイドロゲル微粒子外に放出されることは成分の損失となり望ましくない。一方、イオン性基を有する水溶性化合物や水溶性染料を微粒子に坦持させる際には、該水溶性化合物、水溶性染料と反対の電荷を有するイオン性基を微粒子に導入し、静電的な結合力によって坦持させる方法が広く用いられている。この方法は、強固な静電力によって水溶性化合物が粒子に固定されているため、上記ハイドロゲル内に物理的に水溶性化合物を閉じ込めた場合のような拡散による水溶性化合物の流失は少ない。しかし、水溶性化合物、特に水溶性染料等を大量に微粒子に坦持させる場合、微粒子の分散安定性が損なわれ、微粒子が凝集する場合が多い。そのため、この方法は簡便ではあるが、水溶性化合物を大量に微粒子に坦持させたい場合には適当ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は係る事情に鑑みなされたものであって、イオン性基を有する水溶性化合物を大量に坦持することが出来、且つ、分散安定性に優れた微粒子を提供することを目的とする。

【0005】

【課題の解決手段】 本発明者らは、イオン性基を有する水溶性化合物を大量に坦持した場合に分散安定性が損なわれる原因是、分散安定性に大きく寄与している微粒子表面のイオン性基が水溶性化合物によって電気的に中和されるためと考え、微粒子の分散安定性をこのような電気

的効果ではなく、高分子鎖の立体的な反発によって達成すれば、上記課題を解決しうることを着想し、本発明を達成した。即ち本発明の要旨は、イオン性ポリマーからなる芯部と、該芯部の周囲に形成された温度応答性ポリマーのゲルからなる殻層を有する微粒子に、芯部のイオン性ポリマーと反対の電荷を持つ化合物を内包させてなるハイドロゲル微粒子に存する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のハイドロゲル微粒子を形成するイオン性ポリマーからなる芯部と温度応答性ポリマーのゲルからなる殻層を有する微粒子の製法は特に限定されるものではないが、例えば、以下の(1)又は(2)の方法で製造することが出来る。

(1) 最初に分子内にエポキシ基等の官能基を有するモノマーからなる芯部微粒子を製造し、芯部微粒子の周囲に温度応答性ポリマーゲルの殻層を形成した後に、エポキシ基等の官能基を改質してイオン性基を導入する方法。

(2) 最初に電荷を有するモノマーを用いて芯部微粒子を製造し、芯部粒子の周囲に温度応答性ポリマーゲルの殻層を形成する方法。

【0007】(1)の方法では、芯部微粒子をグリシルメタクリレート、グリシルアクリレート等の単独重合体、グリシル(メタ)アクリレートとN-置換(メタ)アクリルアミド誘導体との共重合体、グリシル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル系モノマーとの共重合体、グリシル(メタ)アクリレートと共に重合可能な他のモノマーとの共重合体で製造することが好ましい。芯部のエポキシ基等の官能基の改質は公知の方法が採用され、殻を形成後イオン性基が導入できる方法であれば特に限定されるものではない。例えば、エポキシ基にイオン性基を導入する場合、具体的には、システアミン、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトピリミジン等のチオール化合物、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、ヒドラジン等のジアミンを用いる方法を挙げることができる。

【0008】(2)の方法では、酸性もしくは塩基性化合物からなるモノマーの重合、或いは電荷を有する開始剤を用いてモノマーを重合することにより、イオン性基を有する芯部微粒子を製造する方法が挙げられる。酸性もしくは塩基性化合物からなるモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の酸及びそれらの塩、アミノスチレン及びその4級塩、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の窒素含有複素環含有モノマー、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジ

メチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアミン及びそれらの塩を挙げることができる。芯部微粒子はこれらの酸性又は塩基性モノマーの単独重合或いはこれらのモノマーと電荷を持たないモノマーとの共重合により製造される。電荷を持たないモノマーの例としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン等のスチレン類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸プロピル等の(メタ)アクリル酸エステル等を挙げができる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」はアクリル及び、又はメタクリルを意味する。電荷を有する開始剤の例としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系重合開始剤等が挙げられる。

【0009】これらのモノマーの重合方法は公知の任意の方法が使用出来るが、粒状重合体の製造に適したソープフリー乳化重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、逆相懸濁重合、マイクロエマルション重合等が好ましい。重合反応に使用される重合開始剤は通常の水溶性開始剤を使用できる。水溶性開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系重合開始剤等が挙げられる。さらには、レドックス系開始剤としては、例えば、有機ハイドロパーオキサイド系開始剤/アスコルビン酸、有機ハイドロパーオキサイド系開始剤/鉄イオン、過硫酸塩/亜硫酸塩、過酸化水素/鉄イオン等の組み合わせ等を挙げができる。グリシルメタクリレートの様なエポキシ基を持つモノマーを使用する場合には、重合中の反応液中のpHの低下によるエポキシ基の開環を防ぐために、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を使用することが特に望ましい。また、必要に応じてリン酸塩や炭酸塩等を重合系のpH緩衝剤として使用できる。また、重合物の分子量を調整する目的でドデシルメルカプタン等のラジカル連鎖移動剤を併用することができる。重合温度はモノマーの組成および開始剤の種類によって異なるが、約40~90°Cの範囲が適当である。また、重合時間は同様にモノマー、開始剤、重合温度で異なるものであるが、一般に1~10時間が適当である。

【0010】芯部粒子の周囲に温度応答性ポリマーゲルからなる殻層を形成するには、芯部粒子を含有する媒体中で、温度応答性を呈するモノマーを単独で重合するか、或いは温度応答性モノマーと他のモノマーとを共重合すればよい。温度応答性ポリマーを与えるモノマーとしては、N-置換(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルメチルエーテルのうち少なくとも1種を用いることが好ましい。N-置換(メタ)アクリルアミド誘導体としては、例えば、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソ

5
 プロピルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-メチル-N-エチルアクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピルアクリルアミド、N-アクリロイルピペリジン等より選ばれる一種類又は二種類以上が好ましく、特にN-イソプロピルアクリルアミドが好ましい。これらの温度応答性を呈するモノマーと共に重合させるモノマーとしては、親水性モノマー及び疎水性モノマーがあり、それら1種類以上のモノマーを使用することができる。この場合、共重合モノマーの種類と量を選ぶことにより温度応答性樹脂のL C S Tを調節可能である。例えば、疎水性モノマーとの共重合によりL C S Tを低温側へ、親水性モノマーとの共重合でL C S Tを高温側に移動させることが可能となる。

【0011】共重合可能な親水性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、各種メトキシポリエチレングリコールアクリレート、各種メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等のグループより選ばれる一種又は二種以上が好ましい。また、疎水性モノマーとしては、例えば、N-n-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-n-ヘキシルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-n-オクチルアクリルアミド、N-n-ドデシルアクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-n-ヘキシルメタクリルアミド、N-n-オクチルメタクリルアミド、N-t-オクチルメタクリルアミド、N-n-ドデシルメタクリルアミド等のN-アルキル(メタ)アクリルアミド誘導体；N,N-ジグリジルアクリルアミド、N-(4-グリシドキシブチル)アクリルアミド、N-(5-グリシドキシペンチル)アクリルアミド、N-(6-グリシドキシヘキシル)アクリルアミド、N,N-ジグリジルメタクリルアミド、N-(4-グリシドキシペンチル)メタクリルアミド、N-(5-グリシドキシヘキシル)メタクリルアミド等のN-(ω -グリシドキシアルキル)(メタ)アクリルアミド誘導体；エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の(メタ)アクリレート誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレン等のグループより選ばれる一種又は二種以上が好ましい。

【0012】更に、本発明微粒子の芯部及び/又は殻層は、架橋されていることが好ましい。架橋方法としては、上記モノマーを重合して芯部、殻層を製造する際、多官能性モノマーを共重合させる方法が好ましい。多官能性モノマーとは、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーで、重合によって3次元架橋を形成する。多官能性モノマーとしては、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-ジアリルアクリルアミド、N,N'-ジアクリロイルイミド、トリアリルホルマール、ジアリルナフタリン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、各種ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、各種プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、各種プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物等が挙げられる。好ましい架橋剤はビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる官能基を合計で2個以上有する化合物である。

【0013】これらのモノマーを重合或いは共重合する方法としては、前記芯部粒子の重合の際と同様の重合法、開始剤、添加剤、重合条件を用いることが出来る。好ましくは、芯部の粒子をミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合、ソープフリー乳化重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合等で製造した後、所謂、シード重合によって殻層を形成させる方法である。その中でもソープフリー乳化重合が好ましく、特にソープフリー乳化重合により芯部粒子の重合及びシード重合を行うことが好ましい。なお、シード重合は、予じめ調製した種粒子(シード)の存在下で、新たな粒子が形成されないようにして、種粒子の上で新たに重合させる方法であり、コア/シェル構造やミクロドメイン構造の粒子の製法として一般に知られた手段である。本発明微粒子の芯部粒子の粒径は、10 nm～1000 nmであることが好ましい。10 nm未満の場合には、良好な温度応答性粒子を合成できないおそれがある。一方1000 nmよりも大きい場合には、ハイドロゲル微粒子の分散安定性が悪く、凝集や沈降等の不具合を生じるおそれがある。好ましくは、下限が20 nm、上限が800 nm、また、一層好ましくは、下限が30 nm、上限が400 nmである。芯部粒子の周囲に形成される殻層の厚さは、溶液中で膨潤した状態で10 nm～1000 nmであることが望ましい。10 nm未満の場合には、良好な安定性を微

粒子に与えられないおそれがある。一方 1000 nm よりも大きい場合にはハイドロゲル微粒子の凝集や沈降等の不具合を生じるおそれがある。好ましくは下限が 20 nm、上限が 800 nm である。一層好ましくは下限が 30 nm、上限が 400 nm である。また、本発明の微粒子が有する官能基量は、殻層が膨潤した状態で 0.1 ~ 35 個/nm² であることが望ましい。好ましくは 0.5 ~ 30 個/nm²、より好ましくは 1 ~ 25 個/nm² である。

【0014】このようにして得られた微粒子は温度応答性を有し（該微粒子を温度応答性微粒子と称す）、水性溶液中、L C S T 以上の温度で収縮し、L C S T 以下の温度で膨潤する。本発明は係る性質を利用して下記方法により、この微粒子に、芯部のイオン性ポリマーと反対の電荷を持つ化合物を内包させる。即ち、温度応答性微粒子を水性媒体中に分散させ、これに内包させる化合物を添加し、溶液の温度を L C S T 以上に昇温して、温度応答性ゲル微粒子の殻層を収縮させると、芯部の電荷が表面に現れる。内包させる反対電荷を有する化合物と、この表面電荷がイオン対を形成することで温度応答性ゲル微粒子の芯部に吸着させる。この際、多量の反対電荷の化合物を吸着させると、温度応答性ゲル微粒子の芯部の電荷が化合物の電荷で打ち消され、温度応答性ゲル微粒子の分散安定性は低下し凝集する。しかし、再度、溶液の温度を殻層の L C S T 以下に下げて殻層を膨潤させると、立体反発力により温度応答性ゲル微粒子は再分散する。それと同時に、反対電荷の化合物は粒子内部に内包され、温度応答性ゲル微粒子によるカプセル化が容易に行われることとなる。温度応答性ゲル微粒子に内包可能な反対電荷の化合物としては、染料（色素）、紫外線吸収剤、酸化防止剤、医薬、農薬等のイオン性の水溶性化合物であれば特に限定されない。

【0015】染料の例としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、金属錯塩染料、バット染料、可溶性建染染料、硫化染料、酸化染料、アゾイック染料、アゾ色素、アントラキノン色素、フタロシアニン色素、インジゴイド色素、キサンテン色素、トリフェニルメタン色素、アジン色素、蛍光増白染料等が挙げられる。カラーインデックスの分類では、酸性染料、直接染料及び食用染料が好適である。かくして得られる本発明のハイドロゲル微粒子は、多量のイオン性の水溶性化合物を容易に粒子内に内包することが出来、しかも内包されたイオン性の水溶性化合物は、芯部粒子とイオン対を形成して結合しているので、L C S T 以下の温度においても拡散による流出は殆どない。一方、本発明のハイドロゲル微粒子は、多量の水溶性化合物を内包していくても、L C S T 以下の温度においては、殻層が十分水和、膨潤して安定な分散体を形成することが出来る。従って、例えば水溶性色素を内包させたハイドロゲル微粒子の分散体を、各種記録方法に用いるインクに使

用することが出来る。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

製造例 1

＜温度応答性ゲル粒子の製造＞N-イソプロピルアクリルアミド 0.2g とグリシルメタクリレート 2.2g とメチレンビスアクリルアミド 0.04g を純水 100g に溶解した溶液を 4

10 つ口フラスコに入れ、300rpm で攪拌しながら 30 分間、70 °C にて窒素置換を行った。これに 10g の純水に溶解した重合開始剤 2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩（和光純薬工業株式会社製）0.06g を加え、同温度で 2 時間攪拌し、重合反応を行った。その後、ポリマー分散液を 15000rpm、15 分の条件で遠心分離し、ゲル微粒子を沈殿させた。上澄み液を捨て、純水での再分散を 3

20 回繰り返してゲル粒子を洗浄した。このゲル粒子をシード粒子として、さらに温度応答性殻層の重合を行った。上記シード粒子 2.0g と N-イソプロピルアクリルアミド 0.6g とメチレンビスアクリルアミド 0.015g を純水 100g に

溶解・分散した溶液を 4 つ口フラスコ中に入れ、300rpm で攪拌しながら 30 分間、70°C にて窒素置換を行った。これに 10g の純水に溶解した重合開始剤 2,2'-アゾビス

(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩（和光純薬工業株式会社製）0.011g を加え、6 時間重合を行った。その後、ポリマー分散液を 15000rpm、15 分の条件で遠心分離を行

い、ゲル粒子を沈殿させた。上澄み液を捨て、純水でゲル粒子を再分散させる操作を 3 回繰り返して温度応答性ゲル微粒子を得た。得られた温度応答性ゲル微粒子 0.1g

30 を 100ml の純水中に分散させた溶液中に、システアミン塩酸塩 0.54g を添加し、1N NaOH で溶液の pH を 9 に調整した。スターラーで攪拌しながら約 12 時間反応させ、ハイドロゲル微粒子のエポキシ基とシステアミンの反応によりカチオン基を導入した。反応後、ポリマー分散液を 15000rpm、15 分間遠心分離し粒子を沈殿させた。上澄み液を捨て、純水でゲル微粒子を再分散させる操作を 3 回繰り返し洗浄を行った。最終的に温度応答性ゲル粒子を一日透析することによって精製した。

【0017】実施例 1 〈赤色色素内包ハイドロゲル微粒子〉

Acid Red 35（関西染料社製、アゾ染料）の 1000ppm の溶液 1.5ml に、乾燥重量 5mg の製造例 1 で得られた温度応答性ゲル微粒子を入れ、溶液の温度を温度応答性ゲル微粒子の殻層の L C S T 以上の温度である 50°C に昇温し 1 分間攪拌した。この時ゲル微粒子は凝集したが、温度を室温に下げ殻層を膨潤させるとゲル微粒子は再分散し、同時に Acid Red 35 はゲル微粒子内に取り込まれた。次いで分散液を 5000rpm、15 分間遠心分離して微粒子を沈降させ、これに 1.5ml の純水を添加して再分散させて粒子を洗浄した。温度応答性微粒子に取り込まれた色素量は、

仕込みの色素量から残存している色素量を差し引くことで求めた。上澄み中に残存している色素量と洗浄液中の色素量は510nmの吸光度より決定した。かくして、温度応答性ゲル微粒子5mgあたりAcid Red 35を1mg内包したハイドロゲル微粒子が得られた。

【0018】実施例2 <青色色素内包ハイドロゲル微粒子>

青色色素としてDirect Blue-199（三菱化学製、シアン染料）を用い、上記方法と同じ方法で青色色素を温度応答性ゲル微粒子に導入した。取り込まれた色素量は上記方法と同様に、上澄み中に残存している色素量と洗浄液中の色素量を610nmの吸光度より求めることで決定した。ハイドロゲル微粒子5mgあたりDirect Blue-199は1.2mg取り込まれた。

【0019】実施例3 <黄色色素内包ハイドロゲル微粒子>

黄色色素としてDY-86（三菱化学製、ジスアゾ染料）を用い、上記方法と同様にして黄色色素を温度応答性ゲル微粒子に導入した。取り込まれた色素量は上記方法と同様に、上澄み中に残存している色素量と洗浄液中の色素*20

*量を396nmの吸光度より求めることで決定した。ハイドロゲル微粒子5mgあたりDY-86は0.8mg取り込まれた。

【0020】比較例1

ステレン/ブチラクリレート/トリメチルアミノエチルメタクリレート・塩酸塩/蒸留水を21/12/3.75/300(g)で含有する混合液に、2、2'アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.63gを添加し、70°Cにてソープフリー乳化重合してミクロスフェアを得た。このミクロスフェア表面がカチオン性であることは電気泳動測定によって確認した。実施例1と同様の方法で、このミクロスフェアに各色素の導入を試みたが、色素をミクロスフェアに吸着させると同時にミクロスフェアは凝集した。その後、温度を室温に下げてもミクロスフェアは分散せず、凝集したままであった。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、色素等のイオン性水溶性化合物を、粒子内部に多量に且つ強固に吸着し、安定な分散性を示すハイドロゲル微粒子が得られる。従つて、本発明は、水溶性の色素その他各種の薬剤等を内包したマイクロカプセルとして有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
C 0 9 K 3/00 1 1 0
C 0 8 L 33:26

F I テ-マコ-ド (参考)
C 0 9 K 3/00 1 1 0 B
C 0 8 L 33:26

(72) 発明者 清水 完二
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72) 発明者 坂本 宗寛
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

F ターム (参考) 4F070 AA32 AA35 AC45 AE04 CA01
CA16 CB02 CB12
4G065 AB09X AB13X AB18X AB38X
AB40X BA20 BB08 CA15
DA01 DA02 DA06 EA05 FA01
4J039 AD03 AD06 AD09 AD10 AD12
AD23 AE05 BD03 BE02 BE03
BE04 BE05 BE06 EA44